

POLYOLEFIN COMPOSITION

Patent Number: JP63033442
Publication date: 1988-02-13
Inventor(s): NARUKAWA KIYOTADA; others: 06
Applicant(s): TONEN SEKIYUKAGAKU KK; others: 01
Requested Patent: JP63033442
Application Number: JP19860175211 19860725
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/00; C08L1/02; C08L23/08
EC Classification:
Equivalents: JP2051425C, JP7072237B

Abstract

PURPOSE: The titled composition suitable for injection molding of large-sized thin molded articles, having improved strength, rigidity, processing properties and dimensional stability, comprising a polyolefin, an ethylene-vinyl ester copolymer, etc., and vegetable fiber of fibrillated cellulose in a specific ratio.

CONSTITUTION: The aimed composition comprising (A) 10-97wt.% polyolefin (preferably polymer consisting essentially of propylene), (B) 3-90wt.% ethylene-vinyl ester copolymer (preferably ethylene-vinyl acetate copolymer having 10,000-60,000 number-average molecular weight) or copolymer of ethylene and an unsaturated carboxylic acid (derivative) (e.g. ethylene-acrylic acid copolymer, etc.) and (C) 10-120pts.wt. (based on 100pts.wt. total amounts of the components A+B) vegetable fiber consisting essentially of fibrillated cellulose (e.g. fiber obtained by opening and fibrillating old newspaper, waste paper, etc.).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-33442

⑯ Int. Cl. 4

C 08 L 23/00
1/02
23/08

識別記号

府内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)2月13日

LCD 6609-4J
LAN B-6845-4J
LCA A-6845-4J
LDG 6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 ポリオレフィン組成物

⑯ 特願 昭61-175211

⑯ 出願 昭61(1986)7月25日

⑯ 発明者	鳴川 喜代忠	埼玉県所沢市下富1256番地14
⑯ 発明者	島田 政吉	埼玉県和光市本町31番地2-1215
⑯ 発明者	山本 登	東京都練馬区早宮1-52番13-101号
⑯ 発明者	矢沢 忠	埼玉県富士見市渡戸1丁目2番57号
⑯ 発明者	若林 宏之	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑯ 発明者	加藤 文夫	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑯ 発明者	松原 保	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑯ 出願人	東燃石油化学株式会社	東京都中央区築地4丁目1番1号
⑯ 出願人	日本電装株式会社	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
⑯ 代理人	弁理士 高石 橋馬	

明細書

1. 発明の名称

ポリオレフィン組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(a) 10~97重量%のポリオレフィンと、
 (b) 3~90重量%のエチレン-ビニルエス
 テル共重合体、またはエチレンと不飽和
 カルボン酸もしくはその誘導体との共重
 合体と、
 (c) 前記ポリオレフィンと前記共重合体との
 合計100重量部に対して、10~12
 0重量部の繊維化されたセルロースを主
 体とする植物繊維とを

含有することを特徴とするポリオレフィン組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載のポリオレフィン組成物において、前記エチレン-ビニルエス
 テル共重合体がエチレン-酢酸ビニル共重合体であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(3) 特許請求の範囲第1項に記載のポリオレフィ

ン組成物において、前記エチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との共重合体がエチレン-アクリル酸エチル共重合体であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィンは70~95重量%、前記エチレン-ビニルエステル共重合体またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との共重合体は5~30重量%、前記繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維は、前記ポリオレフィンと前記共重合体との合計100重量部に対して15~100重量部であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を配合してなる、強度、剛性、加工性および寸法安定性に優れた成形用ポリオレフィン組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリプロピレン等のポリオレフィンは優れた機械的特性及び成形性を有し、射出成形品、押出し成形品等に広く利用されている。

このようなポリオレフィンの機械的強度を向上させるために種々の充填材や添加剤が添加されている。特に機械的強度、加工性および寸法安定性の改良のために、破碎チップ、パルプ、木粉、もみがら、故紙等のセルロース系充填材の配合が試みられている。

上記のセルロース系充填材のうち、特に故紙や紙くずは比較的安価な成形用ポリオレフィン組成物を得る充填材として極めて有効である。しかしながら、ポリオレフィンは無極性であるのでセルロースを主体とする親水性の植物繊維とは親和性に乏しく、十分に特徴を発揮した組成物として実用に供するのは困難であった。

特開昭60-158236号は化学変性ポリオレフィンを含むポリオレフィン系樹脂に繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を配合して

ル共重合体、またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との共重合体を配合することにより、強度、剛性、加工性および寸法安定性に優れたポリオレフィン組成物が得られることを発見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明のポリオレフィン組成物は(a) 10~97重量%のポリオレフィンと、(b) 3~90重量%のエチレン-ビニルエステル共重合体、またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との共重合体と、(c) 前記ポリオレフィンと前記共重合体との合計100重量部に対して、10~120重量部の繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維とを含有することを特徴とする。

本発明で用いることのできるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、メチルベンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、もしくはこれらの α -オレフィンの2種以上

なるポリオレフィン系樹脂組成物を示している。この組成物においては、化学変性ポリオレフィンは植物繊維とポリオレフィンとの相溶性を向上させるよう作用する。具体的にはセルロースの極性基と変性ポリオレフィンの極性基とが強固に結合し、かつポリオレフィン樹脂が変性ポリオレフィンのベースのポリオレフィン部と相溶する。変性ポリオレフィンとして、カルボン酸またはその無水物がポリオレフィンに付加結合したものが開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記ポリオレフィン-変性ポリオレフィン-セルロース系繊維組成物は接着強度の点で問題があった。

従って、本発明の目的は上記欠点のないポリオレフィン組成物を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはこの目的に鑑み鋭意検討を行った結果、故紙等のセルロース系充填材を含んだポリオレフィン組成物に、エチレン-ビニルエステ

の共重合体をあげることができる。上記のポリオレフィンのうちでは、ポリプロピレンやプロピレンとエチレンもしくは他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体等プロピレンを主成分とする重合体が好ましい。またポリオレフィンにはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-アプロピレン-ジエン共重合体などのエラストマーを混合することができる。これらのエチレン-アプロピレン共重合体ゴム等は、プロピレンの単独重合体を用いる場合には、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはエチレン-アクリル酸エステル共重合体等との相溶性を増し、接着効果をより発揮させるという効果を有する。

ポリオレフィン自身は無極性であるので、親水性のセルロースを主体とする植物繊維との親和性を増し、強度のある組成物にするためには、ポリオレフィン系の接着性樹脂を添加する必要がある。このポリオレフィン系接着性樹脂としては、(a) エチレンとビニルエステルとの共重合体および、(b) エチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘

導体との共重合体がある。

エチレンと共に重合するビニルエステルは一般式 $\text{CH}_2 = \text{CHOCOR}$ で表され、Rはアルキル基等である。好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、脂肪酸ビニル等であり、特に酢酸ビニルが好ましい。この共重合体はランダムまたはブロック共重合体のいずれでもよい。この共重合体のビニルエステル含有量は共重合体全体に対して 1~50 重量% である。ビニルエステル含有量が 1 重量% より低いと充分な接着効果が発揮されず、50 重量% をこえると機械的強度、剛性等が低下する。好ましいビニルエステル含有量は 3~35 重量% である。またエチレン-ビニルエステル共重合体の数平均分子量は 10,000~60,000 程度が好ましい。

またエチレンと共に重合する不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル等があげ

~97 重量%，エチレン-ビニルエステル共重合体またはエチレン-不飽和カルボン酸（もしくはその誘導体）共重合体 3~90 重量%，前二者の合計 100 重量部に対して錠化されたセルロースを主体とする植物繊維 10~120 重量部である。

植物繊維が 10 重量部未満では強度、剛性および耐熱性等の点でセルロース繊維の補強効果が小さく、120 重量部を超えると強度的にもろくなり、流動性も悪くなることから実用性に乏しい。

また、ポリオレフィンがポリエチレン系樹脂の場合は、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-アクリル酸エステル共重合体等の接着性樹脂との相溶性が良いため、接着性樹脂を 3~90 重量% の範囲で加えると植物繊維との親和性の向上を維持しつつ、ポリオレフィン自身の強度、耐熱性等を発揮することができる。好ましい範囲は 5~30 重量% である。一方、ポリオレフィンがポリプロピレン系樹脂の場合は、植物繊維との親和性の向上を維持しつつ、ポリオレフィン自身の強

られる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステルがあげられる。

この共重合体中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、共重合体全体に対して 1~50 重量% である。不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量が 1 重量% 未満だと十分な接着効果が得られず、また 50 重量% を超えると得られる成形体の機械的強度が低下する。好ましい含有量は 7~25 重量% である。

またエチレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体の数平均分子量は 20,000~55,000 程度が好ましい。

このエチレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体はランダムまたはブロック共重合体のいずれでもよい。これらの共重合体は公知の方法により製造することができる。

本発明で用いる錠化されたセルロースを主体とする植物繊維としては、故紙、紙屑等を十分に錠化し錠化したものをおけることができる。

これらの成分の配合比は、ポリオレフィン 10

度、耐熱性等を維持するためには、相溶性の点から接着性樹脂は 3~15 重量% の範囲で添加するのが好ましい。

本発明のポリオレフィン組成物は耐酸化性を向上するために抗酸化剤を含有してもよい。好ましい抗酸化剤としては、2-6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、n-オクタデシル- β (4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等のヒンダードフェノール系酸化防止剤がある。

さらに成形品の外装美観の向上のために各種顔料および無機充填剤を配合したり、難燃剤等を配

合したりすることができる。

本発明の組成物は、一軸押出機、二軸押出機、パンパリーミキサー、ロール、プラベンダー、ニーダー等の混練機またはヘンシェルミキサー等の混合機を用いて、加熱溶融状態で混練することによって得られるが、セルロース繊維の特徴を十分に発揮させるために、繊維の分散が良好でかつ繊維の破損や炭化を起こさせない方法が望ましい。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

なお、各実施例における試験法は次の通りである。

引張強度 : J I S K 7 1 1 3 - 7 1

曲げ弾性率 : J I S K 7 2 0 3 - 7 3

アイソット衝撃強さ

: J I S K 7 1 1 0

実施例 1~14

ポリオレフィンとしてプロピレンホモ重合体 (M F R 2 0 : H - P P) 、プロピレン-エチレンブロック共重合体 (エチレン含量 7. 7 % 、 M

F R 1 5 : B - P P) 、プロピレン-エチレンランダム共重合体 (エチレン含量 2 % 、 M F R 3 0 : R - P P) 、およびエチレン-プロピレン共重合体ゴム (ムーニー粘度 M L 1 + 8 (127°C) 2 0 : E P R) を、接着性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体 (日本ユニカ- (株) 製、 D Q D J - 1 8 3 0 、メルトイントックス 3 、 E V A - 1 、 D Q D J - 3 8 6 8 、メルトイントックス 3 0 、 E V A - 2 : D Q D J - 3 2 6 9 、メルトイントックス 2 0 、 E V A - 3) 、およびエチレン-エチルアクリレート共重合体 (日本ユニカ- (株) 製、 D Q D J - 9 1 6 9 、メルトイントックス 2 0 、 E E A - 1 : D Q D J - 8 0 2 6 、メルトイントックス 1 3 、 E E A - 2) を第 1 表に示す各種配合割合で混合した。得られた混合物 1 0 0 重量部に対して、第 1 表に示す配合割合 (1 0 ~ 1 0 0 重量部) のあらかじめ新聞紙から十分に解離し繊維化した植物繊維と、0. 1 重量部のフェノール系酸化防止剤 (テトラキス-3-[メチレン-3-(3. 5-ジ-セチル-4-ヒドロキ

シフェニル) プロピオネート] メタンとを加え、高回転ミキサー中で混練を行った。混練した組成物をミキサーで冷却粉碎し、造粒品とした。この造粒品から射出成形により各物性試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 1~3

E V A または E E A を添加しない以外実施例 1 ~ 1 3 と全く同じ方法でポリオレフィン組成物を作成し、同様の物性測定を行った。その結果も第 1 表に示す。

第 1 表

NO.	樹脂相成(重量%)									植物繊維 (重量部)	物性			
	II-PP	B-PP	R-PP	EPR	EVA-1	EVA-2	EVA-3	EEA-1	EEA-2		引張強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm)	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	
実施例	1	86	-	-	8	-	-	-	6	-	43	450	30,100	2.0
	2	84	-	-	8	-	-	-	8	-	43	460	29,500	2.4
	3	76	-	-	8	-	-	-	16	-	43	470	29,300	3.1
	4	84	-	-	12	-	-	-	-	4	43	460	30,500	2.2
	5	86	-	-	8	6	-	-	-	-	43	450	30,400	2.3
	6	86	-	-	8	-	6	-	-	-	43	450	30,700	2.2
	7	84	-	-	8	-	8	-	-	-	43	460	30,200	2.7
	8	84	-	-	12	-	-	4	-	-	43	470	30,800	2.5
	9	-	97	-	-	-	3	-	-	-	10	380	18,000	5.4
	10	-	96	-	-	-	4	-	-	-	25	460	21,800	4.0
	11	-	91	-	-	-	9	-	-	-	43	480	29,100	3.5
	12	-	90	-	-	-	10	-	-	-	100	450	38,600	3.4
	13	-	-	93	-	-	-	-	7	-	43	440	27,000	3.2
	14	75	-	-	18	-	-	-	7	-	43	410	18,200	11.7
比較例	1	90	-	-	10	-	-	-	-	-	43	370	27,800	1.6
	2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	43	300	27,800	2.8
	3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	43	270	21,400	1.6

実施例 15～20

ポリオレフィンとして高密度ポリエチレン (M112, HDPE)、低密度ポリエチレン (M120, LDPE) および線状低密度ポリエチレン (M122, LLDPE) とエチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA-1, EEA-2) を第2表の配合割合で混合した。得られた混合物 100 重量部に対して、植物繊維 43 重量部およびフェノール系酸化防止剤 0.1 重量部を添加し、実施例 1 と同様にして試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例 4～6

エチレン-エチルアクリレート共重合体を添加しない以外全く実施例 15～20 と同じ方法でポリオレフィン組成物を作成し、同様の物性測定をした。その結果も第2表に示す。

第 2 表

N.O.	樹脂組成(重量%)					植物繊維 (重量部)	物性			
	HDPE	LDPE	LLOPE	EEA-1	EEA-2		引張強度 (kg/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm)	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	
実施例	15	93	-	-	7	-	43	470	27,000	4.5
	16	-	93	-	7	-	43	390	13,200	10.9
	17	-	-	93	7	-	43	370	13,900	16.1
	18	85	-	-	-	15	43	330	18,000	7.1
	19	50	-	-	-	50	43	170	15,200	8.0
	20	15	-	-	-	85	43	105	11,700	10.1
比較例	4	100	-	-	-	-	43	360	20,000	7.2
	5	-	100	-	-	-	43	140	13,000	8.3
6	-	-	100	-	-	-	43	130	13,800	9.2

[発明の効果]

本発明のポリオレフィン組成物は、繊維化された植物繊維がエチレン-ビニルエステル共重合体またはエチレン-不飽和カルボン酸(もしくはその誘導体)共重合体を介してポリオレフィン中に極めて良好に分散し、かつ植物繊維とポリオレフィンとの接着性が向上しているので、セルロースの剛直な性質を十分に発揮することができ、かつ機械的物性が良好である。すなわち、比較的強度があり成形収縮率、引張り強度等の異方性が少く、高温域での剛性が高い。また、特に故紙、紙屑等を再利用することができる所以、安価な射出成形用組成物とすることができる、産業的にも有用である。本発明の組成物は産業用資材の用途例えは自動車部品の空調ユニットケース等特に大型薄肉品の射出成形物に極めて有効である。

出願代理人 弁理士 高石橘馬